

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-156351

(43)Date of publication of application : 17.09.1983

(51)Int.Cl.

B01J 27/28
C07C 51/235
C07C 57/055

(21)Application number : 57-039188

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1982

(72)Inventor : SHIMIZU SHINKICHI
ICHIHASHI HIROSHI
IWASA MASAACKI
NAGAI KOICHI
OYA ASAO

(54) REGENERATION OF CATALYST FOR SYNTHESIS OF METHACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To restore the activity of the titled catalyst, by subjecting a methacrylic acid synthesizing catalyst with reduced activity to heating treatment in the presence of steam to carry out regeneration treatment thereof without taking out the same from a reaction apparatus.

CONSTITUTION: When the activity of a catalyst based on free phosphomolybdic acid and/or phosphovanadomolybdic acid used in preparing methacrylic acid by gas phase catalytic oxidation of methacrolein is lowered, it is treated at 70W 240° C in a gas stream with steam partial pressure of 10vol%. By this method, regeneration can be carried out in a reaction apparatus and the catalyst becomes economical and is extended in the life thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-156351

⑬ Int. Cl.³
B 01 J 27/28
C 07 C 51/235
57/055

識別記号

庁内整理番号
7059-4G
7188-4H
7188-4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)9月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ メタクリル酸合成触媒の再生方法

⑯ 特 願 昭57-39188
⑰ 出 願 昭57(1982)3月11日
⑱ 発 明 者 清水信吉
新居浜市土橋2丁目4番16号
⑲ 発 明 者 市橋宏
新居浜市前田町7番31号
⑳ 発 明 者 岩佐昌明
新居浜市一宮町2丁目6番446

号
㉑ 発 明 者 永井功一
新居浜市土橋2丁目4番13号
㉒ 発 明 者 大屋朝夫
埼玉県入間郡大井町大字亀久保
1929番地
㉓ 出 願 人 住友化学工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地
㉔ 代 理 人 弁理士 木村勝哉

明 細 書

Ⅰ. 発明の名称

メタクリル酸合成触媒の再生方法

Ⅱ. 特許請求の範囲

Ⅰ) メタクロレインの気相接触酸化によりメタクリル酸を製造する際に使用する遊離のリンモリブタン酸および／またはリンバナドモリブタン酸を主成分とする活性の低下した触媒を水素気分圧10 vol %以上の気流中で700～1400℃の温度で処理することを特徴とするメタクリル酸合成触媒の再生方法

Ⅱ) メタクロレイン酸化用の遊離のリンモリブタン酸および／またはリンバナドモリブタン酸を主成分とする触媒が銅を含むことを特徴とする特許請求の範囲Ⅰ項記載のメタクリル酸合成触媒の再生方法

Ⅲ. 発明の詳細な説明

本願発明は、長期間反応を継続することにより活性低下した触媒の活性を回復させる方法に関するものである。特に本発明は、反応に使用

することにより活性低下した触媒を反応装置から取り出すことなく、再生処理することにより活性を回復させる方法に関するものである。

メタクロレインを空気酸化して、メタクリル酸を合成するヘテロポリ酸系触媒は運転中に活性が低下することが知られており、この触媒活性の低下はメタクリル酸収率の低下を招き、ついには運転停止、触媒の抜出し、再充填を余儀なくされ、保全費用の増加、プラント稼働率の低下となる。

遊離のリンモリブタン酸および／またはリンバナドモリブタン酸の再生技術としては、特開昭56-163733号公報が知られている。この方法はその明細書の記述によれば、次の3工程から成っている。即ちⅠ) 活性の低下した担持触媒を反応装置から抜き出す。Ⅱ) 水性媒体で抽出する。Ⅲ) 加熱還流することにより触媒活性を回復させる。Ⅳ) 担体に担持させる。Ⅴ) 反応装置に充填する。

当該技術によれば、活性回復はⅢ) の工程で

あるが、液相で処理するため、他の工程が必要であり工業的見地から見て得策な方法ではない。

本発明者等は、鋭意研究の結果遊離のリンモリブタン酸および／またはリンバナドモリブタン酸は気相中でも水蒸気存在下で活性を回復させることを見出し本発明に到達した。

即ち、本発明の要旨は、メタクロレインの気相接触酸化により、メタクリル酸を製造する際に使用する遊離のモリブタン酸および／またはリンバナドモリブタン酸を主成分とする活性の低下した触媒を、水蒸気分圧 10 vol % 以上の気流中で 70～340℃ の温度で処理することを特徴とするメタクリル酸合成触媒の再生方法である。

本発明方法によれば触媒は反応装置内で再生することができ、実質的に長寿命触媒が開発されたことになる。

本発明方法における遊離のリンモリブタン酸および／またはリンバナドモリブタン酸は、130

ン酸、リンバナドモリブタン酸、リン酸銅が用いられる。また、バナジウムには五酸化バナジウム、三酸化バナジウム、四二酸化バナジウム、過酸バナジル、硫酸バナジル、二塩化バナジル、リン酸バナジウム、リンバナドモリブタン酸が、銅原料としては酸化第一銅、酸化第二銅、塩基性炭酸銅が一般に使用される。

調製には所定量の原料塩を計量し、水を加えて煮沸還流下に溶解し、これを 100～150℃ の温度で蒸発乾燥する。得られた乾固物は更に破砕打錠しタブレット触媒とするか、担体にまぶしつけて担持触媒とする。また蒸発乾燥する際に多孔質担体に含浸して乾燥し、含浸触媒とすることもできる。担体としてはシリカアルミナ、アルミナ、シリコンカーバイド、軽石、珪藻土、酸化チタン等でメタクロレイン酸化活性およびメタクリル酸重合活性のない物質の粉末や成型物あるいはシリカゾルの様なコロイド状物質が使用される。

本発明を実施する際の再生処理は、70～340

℃ で乾燥したのちの X 線回折スペクトルにおいて主要面間隔が、13.8, 11.2, 10.0, 9.60, 4.98, 4.78, 3.49, 3.43, 3.31, 3.14, 2.99 及び 2.81 Å からなる三斜晶型及び 9.93, 4.90, 4.44, 4.33, 3.92, 3.33, 3.07 及び 2.07 Å からなる正方晶型と思われるものの混合物であり、飽和蒸気圧下においては主要面間隔が 13.6, 8.18, 5.23, 5.33, 4.44, 4.11, 3.94, 3.33, 3.03, 2.90 及び 2.67 Å からなるダイヤモンド型の立方晶型をとり、アルカリ金属やタリウム、アンモニウム根を含有しない組成物を意味する。銅を含む遊離のリンモリブタン酸及び／またはリンバナドモリブタン酸も同じ X 線スペクトルを与える。

本発明の触媒調製には、遊離のリンモリブタン酸および／またはリンバナドモリブタン酸の調製法が一般的に使用される。触媒調製の際の出発原料としてモリブタンには三酸化モリブタン、モリブタン酸、リンモリブタン酸、リンバナドモリブタン酸が、リンにはリン酸、亜リン酸、三酸化リン、五酸化リン、リンモリブタ

ンの温度条件下で行なわれる。この際処理温度が 70℃ 以下の場合、処理時間が長くなる傾向を有し工業的に必ずしも好ましい方法とはいえない。また処理温度が高い程再生効果が小さくなり 340℃ 以上では時間をかけても再生されにくくなる。この原因は遊離のリンモリブタン酸および／またはリンバナドモリブタン酸を主成分とする触媒は、温度や含水状態により複雑な構造変化を生じ、この構造変化のリサイクルを通じて活性種が形成されるためであると考えられる。

再生処理時の水蒸気分圧については 10 vol % 以上あればよく、好ましくは 20～100 vol % の範囲が有効である。また水蒸気に共存するガスは空気、窒素、燃焼排ガス等いずれも有効である。

以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

なお、本発明明細書におけるメタクロレイン

反応率、メタクリル酸選択率は次の様に定義する。

$$\text{メタクロレイン反応率} = \frac{\text{消費メタクロレインのモル数}}{\text{供給メタクロレインのモル数}} \times 100 (\%)$$

$$\text{メタクリル酸選択率} = \frac{\text{生成メタクリル酸のモル数}}{\text{消費メタクロレインのモル数}} \times 100 (\%)$$

なお、分析はガスクロマトグラフィーによった。

実施例 1

三酸化モリブデン 100g、五酸化バナジウム 4.3g、酸化第二銅 1.1g、正リン酸 (8.5重量%) 8.0g をフラスコに入れ純水 1g を加えたのち、加熱攪混下に 1 時間処理すると、濃赤色の均一溶液が得られた。この均一溶液を蒸発乾固し 10 ~ 14 メッシュに篩別した。この様にして得られた触媒の組成は原子比で $\text{Mo}_{1.2}\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{41.45}$ である。この触媒を内径 17.5mm のバイレックス製反応管に充填し、メタクロレイン 3.9 vol%, 酸素 7.2 vol%, 窒素 78.6 vol%, 水蒸気 14.3 vol% からなる原料ガスを空間速度 1800 hr^{-1} 、340℃

の条件下で反応させた。またこの触媒の、初期活性、経時変化及び再生処理後の結果を表 1 に示す。再生条件はガス組成水蒸気 7.5%、空気 2.5%、温度 120℃ で 1 時間気流中に処理した。

表 1

(時間) 経過時間	0	1000	3000	5000	再生処理後
反応率 (MA%)	59	76	66	55	71
選択率 (MAA%)	82	80	74	71	67

実施例 1-4

原料塩として三酸化モリブデン 100.0g、五酸化バナジウム 4.3g、酸化第二銅 2.2g、正リン酸 (8.5重量%) 8.0g をフラスコ中に順次加え、更に純水 1000ml を加えたのち加熱攪混下に 1 時間処理すると濃赤褐色の均一溶液が得られた。この均一溶液をロータリーエバポレータで減圧下に蒸発乾固し、打錠後 10 ~ 14 メッシュに破砕し篩別した。

この様にして得た触媒組成は $\text{Mo}_{1.2}\text{P}_{1.2}\text{V}_{1.2}\text{Cu}_{0.48}\text{O}_{39.48}$ である。この触媒を 17.5mm のバイレックス製反応管に充填し、実施例 1 と同じ組成のガスを導入して反応させた。

反応条件は $8\text{V } 1800 \text{ hr}^{-1}$ 、340℃ で触媒性能はメタクロレイン反応率 (以下 O_{MA} と略記) 8.5%、メタクリル酸選択率 (以下 S_{MAA} と略記) 7.8% であった。この触媒を同じガス条件下ピーク温度を 440℃ として 1 時間処理し、再び 340℃ にもどして触媒性能を試したところ $\text{O}_{\text{MA}} = 7.2\%$ 、 $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.5\%$ になった。この強制劣化触媒を使用して水蒸気 5.0 vol% を含む空気処理温度を 80℃、180℃、240℃ と変えて再生処理した結果を各々実施例 2 ~ 4 として表 2 に示す。再生処理温度は低い程効率がよい。

表 2

実施例	1	2	3	4
触媒組成	$\text{Mo}_{1.2}\text{P}_{1.2}\text{V}_{1.2}\text{Cu}_{0.48}\text{O}_{39.48}$	$\text{Mo}_{1.2}\text{P}_{1.2}\text{V}_{1.2}\text{Cu}_{0.48}\text{O}_{39.48}$	$\text{Mo}_{1.2}\text{P}_{1.2}\text{V}_{1.2}\text{Cu}_{0.48}\text{O}_{39.48}$	$\text{Mo}_{1.2}\text{P}_{1.2}\text{V}_{1.2}\text{Cu}_{0.48}\text{O}_{39.48}$
再生処理条件	8V 1800 hr^{-1} , 340℃	8V 1800 hr^{-1} , 340℃	8V 1800 hr^{-1} , 340℃	8V 1800 hr^{-1} , 340℃
初期性能	$\text{O}_{\text{MA}} = 8.5\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.8\%$	$\text{O}_{\text{MA}} = 8.5\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.8\%$	$\text{O}_{\text{MA}} = 8.5\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.8\%$	$\text{O}_{\text{MA}} = 8.5\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.8\%$
劣化触媒性能	$\text{O}_{\text{MA}} = 7.2\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.5\%$	$\text{O}_{\text{MA}} = 7.2\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.5\%$	$\text{O}_{\text{MA}} = 7.2\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.5\%$	$\text{O}_{\text{MA}} = 7.2\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.5\%$
再生処理後	空気 5.0%, 水蒸気 5.0%	空気 5.0%, 水蒸気 5.0%	空気 5.0%, 水蒸気 5.0%	空気 5.0%, 水蒸気 5.0%
再生条件	80℃ × 1 時間	180℃ × 1 時間	240℃ × 1 時間	340℃ × 1 時間
再生触媒性能	$\text{O}_{\text{MA}} = 8.3\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.5\%$	$\text{O}_{\text{MA}} = 7.9\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.4\%$	$\text{O}_{\text{MA}} = 7.4\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.3\%$	$\text{O}_{\text{MA}} = 7.4\%$, $\text{S}_{\text{MAA}} = 7.3\%$

実施例 5~7

試薬リンモリブデン酸 $P_2O_5 \cdot 34MoO_3 \cdot 22H_2O$ (分析値 $P = 40.0$) 78.8g、五酸化バナジウム 3.16g、正リン酸 (85重量%) 0.47g をフラスコ中に仕込み純水 500 ml を加えて加熱還流下に 12 時間置き、伊液を蒸発乾固した。この触媒組成は原子比で $Mo_{12}P_{1.2}V_{1.2}O_{43}$ である。

この触媒を実施例 1 と同じ組成比のガス中 $SV \ 2800 \text{ hr}^{-1}$ 、350℃ で性能評価し、強制劣化処理した触媒を水蒸気分圧を変えて再生処理した結果を実施例 5~7 として表-3 に示す。

表 - 3

	実施例 5	実施例 6	実施例 7
触媒組成	$Mo_{12}P_{1.2}V_{1.2}O_{43}$	$Mo_{12}P_{1.2}V_{1.2}O_{42}$	$Mo_{12}P_{1.2}V_{1.2}O_{43}$
性能測定条件	$SV \ 2800 \text{ hr}^{-1}$, 350℃	左	左
初期性能	$C_{MA} = 83\%$, $R_{MAA} = 76\%$	左	左
劣化処理	440℃ × 2時間	左	左
劣化後性能	$C_{MA} = 75\%$, $R_{MAA} = 77\%$	左	左
再生処理ガス	空 気 75%, 水蒸気 25%	空 気 50%, 水蒸気 50%	空 気 25%, 水蒸気 75%
再生条件	160℃ × 1時間	160℃ × 1時間	160℃ × 1時間
再生後性能	$C_{MA} = 83\%$, $R_{MAA} = 73\%$	$C_{MA} = 80\%$, $R_{MAA} = 74\%$	$C_{MA} = 83\%$, $R_{MAA} = 72\%$

実施例 8~11

フラスコ中に純水 500 ml、三酸化モリブデン 30.0g、五酸化バナジウム 3.63g、酸化第二銅 0.46g、正リン酸 (85重量%) 0.67g、ホウ酸 0.72g を入れ加熱還流し、得られた均一溶液を伊液を蒸発乾固し 34~32メッシュに篩別した。この触媒組成は $Mo_{12}P_{1.1}V_{1.0}O_{40.3}B_{0.4}O_{42.1}$ であった。

触媒性能は実施例 1 と同じガス条件下 320℃ において、メタクロレイン反応率 88%、メタクリル酸過剰率 84% であった。440℃、40 時間の強制劣化処理後の触媒性能は、320℃ においてメタクロレイン反応率 62%、メタクリル酸過剰率 78% であった。この様に得た劣化触媒を共存ガスを変えることにより再生した結果を実施例 8~11 として表-4 に示す。

表 - 4

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
触媒組成	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{11}\text{V}_1\text{Cu}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{42.1}$	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{11}\text{V}_1\text{Cu}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{42.1}$	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{11}\text{V}_1\text{Cu}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{42.1}$	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{11}\text{V}_1\text{Cu}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{42.1}$
活性測定条件	$8\text{V } 2800\text{hr}^{-1}$, 320°C	同 左	同 左	同 左
初期性能	$\text{CMA} = 88\%$, $\text{SMAA} = 84\%$	同 左	同 左	同 左
劣化処理条件	$440^\circ\text{C} \times 40\text{時間}$	同 左	同 左	同 左
劣化触媒活性	$\text{CMA} = 62\%$, $\text{SMAA} = 78\%$	同 左	同 左	同 左
再生ガス	窒素 75%, 水蒸気 25%	空気 60%, 水蒸気 25%, 二酸化炭素 15%	アルゴン 75%, 水蒸気 25%	ヘリウム 75%, 水蒸気 25%
処理条件	$160^\circ\text{C} \times 16\text{時間}$	$160^\circ\text{C} \times 16\text{時間}$	$160^\circ\text{C} \times 16\text{時間}$	$160^\circ\text{C} \times 16\text{時間}$
再生触媒活性	$\text{CMA} = 82\%$, $\text{SMAA} = 80\%$	$\text{CMA} = 78\%$, $\text{SMAA} = 83\%$	$\text{CMA} = 81\%$, $\text{SMAA} = 78\%$	$\text{CMA} = 80\%$, $\text{SMAA} = 81\%$

実施例 12 ~ 14

フラスコ中に三酸化モリブデン 50.0 g、酸化第二銅 0.35 g、純水 500 ml、正リン酸 (85 重量%) 4.0 g を加えて加熱蒸発し、溶液を高真空乾燥した。この触媒組成は $\text{Mo}_{12}\text{P}_{11}\text{Cu}_{0.24}\text{O}_{39.24}$ である。この触媒の性能は実施例と同じガス条件下で $8\text{V } 980\text{hr}^{-1}$ 、 340°C においてメタクロレイン反応率 76%、メタクリル酸過剰率 76% であった。強制劣化処理は 380°C で 300 時間行ない、再生処理は 200°C で行なった。結果を実施例 12 ~ 14 として表 5 に示す。

表 - 5

	実施例 12	実施例 13	実施例 14
触媒組成	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{11}\text{Cu}_{0.24}\text{O}_{39.2}$	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{11}\text{Cu}_{0.24}\text{O}_{39.2}$	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{11}\text{Cu}_{0.24}\text{O}_{39.2}$
活性測定条件	$8\text{V } 980\text{hr}^{-1}$, 340°C	同 左	同 左
初期性能	$\text{CMA} = 76\%$, $\text{SMAA} = 76\%$	同 左	同 左
劣化処理条件	$380^\circ\text{C} \times 300\text{時間}$	同 左	同 左
劣化触媒活性	$\text{CMA} = 67\%$, $\text{SMAA} = 64\%$	同 左	同 左
再生処理ガス	空気 25%, 水蒸気 75%	同 左	同 左
再生条件	$200^\circ\text{C} \times 16\text{時間}$	同 左	同 左
再生触媒活性	$\text{CMA} = 69\%$, $\text{SMAA} = 67\%$	$\text{CMA} = 70\%$, $\text{SMAA} = 70\%$	$\text{CMA} = 73\%$, $\text{SMAA} = 73\%$